



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 18/67, 18/78, 18/81, C09D 175/16		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/39183
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 2000 (06.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09905		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Dezember 1999 (14.12.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 60 041.0 23. Dezember 1998 (23.12.98) DE		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstrasse 58, D-67251 Freinsheim (DE). BECK, Erich [DE/DE]; Schillerstrasse 1, D-68526 Ladenburg (DE). RENZ, Hans [DE/DE]; Gartenstrasse 45, D-67149 Meckenheim (DE). KÖNIGER, Rainer [DE/DE]; Rossinistrasse 2, D-67061 Ludwigshafen (DE). SCHWALM, Reinhold [DE/DE]; Am Hüttenwingert 6, D-67157 Wachenheim (DE). LOKAI, Matthias [DE/DE]; Leiningerstrasse 86, D-67677 Enkenbach-Alsenborn (DE). REICH, Wolfgang [DE/DE]; Rietburgstrasse 10a, D-67133 Maxdorf (DE).			
(54) Title: COATING AGENTS WHICH CAN BE HARDENED BY THE ADDITION OF ISOCYANATE GROUPS AS WELL AS BY THE RADIATION-INDUCED ADDITION OF ACTIVATED C-C DOUBLE COVALENT BONDS			
(54) Bezeichnung: DURCH ADDITION AN ISOCYANATGRUPPEN ALS AUCH DURCH STRAHLUNGSINDUZIERTER ADDITION AN AKTIVIERTE C-C-DOPPELBINDUNGEN HÄRTBARE BESCHICHTUNGSMITTEL			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to compounds comprising isocyanate groups or capped isocyanate groups, allophanate groups and radically polymerizable C-C double covalent bonds, whereby the C-C double covalent bonds are activated by a carbonyl group bonded directly thereon or by an O-atom in ether function (activated double covalent bonds), derived from polyisocyanates and alcohols A which, in addition to the alcohol group, carry another activated double covalent bond (compounds (I)). The invention also relates to radiation-hardenable preparations and coating agents which contain compounds (I), to methods for coating while using these substances, and to coated articles produced according to these methods. The invention additionally relates to the use of compounds (I) in radiation-hardenable materials such as in casting materials, dental materials, composite materials, sealants, adhesives, fillers, printing inks, in photostructurable materials such as solder resists, photoresists, photopolymeric printing plates, and stereolithographic resins.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verbindungen mit Isocyanatgruppen oder verkappten Isocyanatgruppen, Allophanatgruppen und radikalisch polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, wobei die C-C-Doppelbindungen durch eine direkt daran gebundene Carbonylgruppe oder ein O-Atom in Etherfunktion aktiviert sind (Aktivierte Doppelbindungen), abgeleitet von Polyisocyanaten und Alkoholen A, die neben der Alkoholgruppe noch eine Aktivierte Doppelbindung tragen (Verbindungen (I)). Weiterhin betrifft die Erfindung strahlungshärtbare Zubereitungen und Beschichtungsmittel, die die Verbindungen (I) enthalten, Verfahren zur Beschichtung mit diesen Stoffen sowie mit diesen Verfahren hergestellte beschichtete Gegenstände. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Verbindungen (I) in strahlungshärtbaren Massen wie in Gießmassen, Dentalmassen, Verbundwerkstoffen, Dichtungsmassen, Klebstoffen, Spachtelmassen, Druckfarben, in photostrukturierbaren Massen wie Lötstopplacken, Photoresisten, photopolymeren Druckplatten, Stereolithographieharzen.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Durch Addition an Isocyanatgruppen als auch durch strahlungs-induzierte Addition an aktivierte C-C-Doppelbindungen härtbare Beschichtungsmittel.

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verbindungen mit Isocyanatgruppen oder verkappten Isocyanatgruppen, Allophanatgruppen und radikalisch
10 polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, wobei die C-C-Doppelbindungen durch eine direkt daran gebundene Carbonylgruppe oder ein O-Atom in Etherfunktion aktiviert sind (nachstehend kurz als "Aktivierte Doppelbindungen" bezeichnet), abgeleitet von Polyisocyanaten und Alkoholen A, die neben der Alkoholgruppe noch eine
15 Aktivierte Doppelbindung, tragen (Verbindungen I).

Weiterhin betrifft die Erfindung strahlungshärtbare Zubereitungen und Beschichtungsmittel, die die Verbindungen I enthalten, Verfahren zur Beschichtung mit diesen Stoffen sowie mit diesen Ver-
20 fahren hergestellte beschichtete Gegenstände.

Beschichtungsmittel auf Basis von isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen sind z.B. in Form von 2-K-Lacken allgemein bekannt (vgl. Kunststoff Handbuch, Band 7, Polyurethan, 2. Auflage, 1983,
25 Carl-Hanser-Verlag München Wien, Seiten 540 - 561). Von den industriellen Verarbeitern von Beschichtungsmittelsystemen wie der Lackindustrie wird erwartet, daß die Beschichtungsmittelsysteme ein vielfältiges Anforderungsprofil erfüllen. Dies betrifft sowohl die Verarbeitungs- als auch die Gebrauchseigenschaften.

30

Bei den Verarbeitungseigenschaften kommt es wesentlich darauf an, daß die Beschichtungsmittelsysteme möglichst wenig Lösungsmittel enthalten, gleichzeitig jedoch eine niedrige Viskosität aufweisen. Die geringe Viskosität ist erforderlich, damit die Lacke
35 problemlos mit üblichen Verfahren, z.B. durch Aufsprühen, auf die zu beschichtende Oberfläche aufgetragen werden können. Der Lösungsmittelgehalt dieser Lacke bereitet Probleme, da bei der Verarbeitung der Lacke technisch aufwendige Maßnahmen ergriffen werden müssen, um zu gewährleisten, daß die Lösungsmittel, die
40 beim Auftrag und Trocknen der Lacke freigesetzt werden, nicht in die Atmosphäre gelangen.

Weiterhin sollen die mit den Beschichtungsmitteln versehenen Gegenstände durch Bestrahlung mit UV-Strahlung härtbar sein. Insbesondere soll sich die Härte nach kurzer Bestrahlung mit relativ
45 geringen Strahlendosen sprunghaft erhöhen, ohne daß eine längere Bestrahlung noch einen merklichen Anstieg der Härte bewirken

2

würde. Bei den Systemen des Standes der Technik läßt sich diese Härtung nur mit sehr hohen Strahlendosen bewirken, d.h. die erforderlichen Verweilzeiten in den vorhandenen Bestrahlungsanlagen sind noch zu lang. Es werden deshalb Systeme benötigt, die Gruppen aufweisen, die unter Einwirkung von Strahlung in einer Polymerisationsreaktion mit möglichst geringen Strahlendosen, d.h. kurzen Belichtungszeiten, praktisch quantitativ abreagieren.

Weiterhin werden von den Verarbeitern in zunehmendem Maße sogenannte dual cure Systeme gefordert. Diese Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß sie sowohl strahlungshärtbar als auch durch einen zweiten, unabhängigen Härtungsmechanismus aushärtbar sind. Besonders gewünscht werden solche Systeme, die sich nach dem Auftrag des Beschichtungsmittel durch möglichst kurze Bestrahlung mit UV-Licht zu einem Film, der staubtrocken ist, vorhärten lassen. Dieser Film soll dann im Verlauf einiger Tage durch einfache Lagerung an der Luft bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen weiter aushärten, bis ein harter Film entstanden ist, der die endgültigen gewünschten Gebrauchseigenschaften aufweist. Diese Art der zweistufigen Härtung ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil es den Verarbeitern der Beschichtungsmittelsysteme die Möglichkeit gibt, in einem ersten Arbeitsschritt einen Gegenstand mit einem Film zu beschichten und diesen Film in einem zweiten Arbeitsschritt weiterzuverarbeiten, insbesondere dem bereits beschichteten Gegenstand nach der Bestrahlung unter Anwendung von Druck ein bestimmtes Profil zu verleihen. Die Filme bzw. Folien müssen also bei ihrer Verformung im zweiten Arbeitsschritt bereits ausgehärtet sein, so daß sie bei der Verformung nicht an den Werkzeugen kleben bleiben, andererseits dürfen sie jedoch noch nicht so hart sein, daß sie bei der Dehnung und Verformung reißen. Die so hergestellten beschichteten Gegenstände müssen danach noch eine Weile gelagert werden, bis die Beschichtung ihre endgültigen Gebrauchseigenschaften erreicht hat.

Was die Gebrauchseigenschaften angeht, so werden hier insbesondere folgende Anforderungen gestellt.

- Unempfindlichkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung wie Zug, Dehnung, Schlägen, Kratzen oder Abrieb,
- Resistenz gegenüber Feuchtigkeit (z.B. in Form von Wasserdampf), Lösemitteln, Benzin und verdünnten Chemikalien, sowie chemischen Umwelteinflüssen wie schefelsaurer Regen, Pankreatin, Baumharz

3

- Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen wie Temperatur-
schwankungen und UV-Strahlung,
- hoher Glanz der beschichteten Oberflächen,
- 5 - gute Haftung auf verschiedenartigen Untergründen wie mit
Grundierungen, Füllern, Farbeffektschichten oder sonstigen
Beschichtungen vorbeschichtete Substrate, sowie direkt auf
Kunststoffen, Holz, Holzwerkstoffen, Papier, Glas, Keramik,
10 Textilien, Leder oder Metall.
- Weiterhin gefordert sind die vollständige Aushärtbarkeit un-
belichteter oder nicht strahlungshärtbarer Lackstellen z.B.
in beschatteten Bereichen z.B. von dreidimensionalen Substra-
15 ten wie Fahrzeugkarosserien oder Poren in Holz, Papier,
Schäumen, Keramikmaterialien, in Lacken mit Strahlung absor-
bierenden Inhaltsstoffen wie Pigmente, UV-Absorber, Füll-
stoffe, und von Spritznebelniederschlägen. Die Aushärtung soll
beim Lagern an Luft oder unter zusätzlichem Erwärmen bzw.
20 Einbrennen erfolgen.

Die nicht vorveröffentlichten Anmeldungen DE-A-19741781 und
DE-A-19814874 betreffen strahlungshärtbare, Urethangruppen ent-
haltende Präpolymere, die als Beschichtungsmittel Verwendung fin-
25 den. Sie enthalten jedoch keine freien Isocyanatgruppen.

Aus US 5300615 und US 5128432 sind ebenfalls Polyurethane mit
radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen bekannt, die jedoch
ebenfalls keine freien Isocyanatgruppen tragen.

30 Die EP-A-549116 und DE-A-3819627 betreffen Verbindungen, die so-
wohl Isocyanatgruppen als auch radikalisch polymerisierbare C-C-
Doppelbindungen enthalten. Diese Verbindungen werden hergestellt,
indem man handelsübliche aliphatische Isocyanate zu solchen mit
35 Uretidion-, Isocyanurat- oder Biuretgruppen enthaltenden
dimerisiert bzw. trimerisiert und anschließend mit Hydroxyalkyla-
crylaten umgesetzt. Nachteilig an diesen Systemen ist, daß sie
eine sehr hohe Viskosität aufweisen und die Verarbeitung nur
unter Zusatz hoher Lösemittelmengen erfolgen kann.

40 Aus der US 5739251 sind ebenfalls Urethane aus Alkoholen, enthal-
tend beta,gamma-ethylenisch ungesättigte Ethergruppen, die prak-
tisch frei von Isocyanatgruppen sind, sowie von diesen Urethanen
abgeleitete Allophanate bekannt.

45 Die vorgenannten beta, gamma-ungesättigten Verbindungen weisen
jedoch insbesondere den Nachteil auf, daß sie eine hohe Viskosi-

tät aufweisen und für sich nicht UV-strahlungshärtbar sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, Verbindungen bereitzustellen, mit denen sich Beschichtungsmittelsysteme herstellen lassen, die das vorgenannte Anforderungsprofil im Hinblick auf die Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften aufweisen. Insbesondere sollen die Beschichtungsmittelsysteme eine niedrige Viskosität bei geringem Lösungsmittelgehalt aufweisen und als dual cure Systeme einsetzbar sein, bei dem die Strahlungshärtung mit geringeren Strahlendosen vollständig (oder bis zur Klebfreiheit oder Kratzbeständigkeit der Filme) durchgeführt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I sind im allgemeinen im wesentlichen frei von Uretidion-, Biuret- oder Isocyanuratgruppen.

Bevorzugte Verbindungen I sind somit solche der allgemeinen Formel I



in der

n eine ganze Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5

R¹ eine divalente aliphatische oder alicyclische C₂- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit oder eine aromatische C₅- bis C₂₀ Kohlenwasserstoffeinheit

R² in jeder Wiederholungseinheit einmal für -NH- steht und einmal für N-C(O)-R³, wobei R³ für einen von einem Alkohol durch Abstraktion des H-Atoms von der alkoholischen Hydroxylgruppe abgeleiteten Rest steht, wobei der Alkohol als funktionelle Gruppen neben der Alkoholgruppe noch eine aktivierte Doppelbindung trägt, bedeutet.

Bei den Resten R¹ handelt es sich bevorzugt um solche, die sich durch Abstraktion der Isocyanatgruppe von üblichen aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten ableiten. Bei den Diisocyanaten handelt es sich bevorzugt um aliphatische Isocyanate mit 4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat(1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylen-diisocyanat, Decamethylen-diisocyanat, Dodecamethylen-diisocyanat, Tetradecamethylen-diisocyanat, Derivate des Lysindiisocyanates, Tetramethylxylylen-diisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'- oder 2,4'-Di(iso-

- cyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan oder 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie
- 5 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat, m- oder p-Xylylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenyl-
- 10 methan-4,4'-diisocyanat, oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat. Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen. Bevorzugt sind Hexamethylendiisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Isophorondiisocyanat Tetramethylxylylendiisocyanat und Di(isocyanatocyclohexyl)methan.
- 15 Bei den Alkoholen A, von denen sich der Rest R³ ableitet, handelt es sich z.B. um Ester aus α , β -ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure (im folgenden kurz "(Meth)Acrylsäure"), Crotonsäure, Acrylamidoglykolsäure, Methacrylamidogly-
- 20 kolsäure oder Vinylessigsäure und Polyolen mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen und wenigstens 2 Hydroxylgruppen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol,
- 25 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Ditrime-thylolpropan, Erythrit und Sorbit, sofern der Ester wenigstens eine, gegenüber Isocyanat reaktive OH-Gruppe aufweist. Weiterhin können sich die Reste R³
- 30 auch von den Amiden der (Meth-)Acrylsäure mit Aminoalkoholen z. B. 2-Aminoethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol und den Vinylethern der vorgenannten Polyole ableiten, sofern sie noch eine freie OH-Gruppe aufweisen.
- 35 Weiterhin sind auch ungesättigte Polyether- oder Polyesterole oder Polyacrylat-polyole mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 10 als Reaktivkomponenten geeignet.
- Bevorzugt leiten sich die Reste R³ von Alkoholen wie 2-Hydroxy-
- 40 ethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,4-Butandiolmono(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, Glycerinmono- und di(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono- und di(meth)acrylat, Pentaerythritdi- und -tri(meth)acrylat ab. Besonders bevorzugt ist der Alkohol A ausgewählt aus 2-Hydroxy-
- 45 ethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, 1,4-Butandiolmonoacrylat und 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylat. Beispiele für Amide ethylenisch ungesättigter Carbon-

6

säuren mit Aminoalkoholen sind Hydroxyalkyl(meth)acrylamide wie N-Hydroxymethylacrylamid, N-Hydroxymethylmethacrylamid, N-Hydroxyethylacrylamid, N-Hydroxyethylmethacrylamid, 5-Hydroxy-3-oxopentyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyalkylcrotonamide wie N-Hydroxyethylcrotonamid oder N-Hydroxyalkylmaleinimide wie N-Hydroxyethylmaleinimid.

Die Isocyanatgruppen der Verbindungen 1 können auch in verkappter Form vorliegen. Als Verkappungsmittel für NCO-Gruppen eignen sich z.B. Oxime, Phenole, Imidazole, Pyrazole, Pyrazolinone, Diketopiperazine, Caprolactam, Malonsäureester oder Verbindungen, wie sie genannt sind in den Veröffentlichungen von Z.W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3 (1975) 73 - 99 und Prog. Org. Coat 9 (1981), 3 - 28 sowie in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIV/2, 61 ff. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

Die Verbindungen I kommen bevorzugt in Form von Mischungen (Mischungen I) zur Anwendung, enthaltend

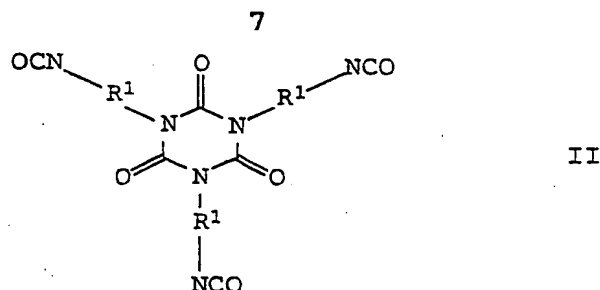
a1) 1 bis 100 Gew.-% Verbindungen I

a2) 0 bis 99 Gew.-% einer sonstigen Verbindung, die neben einer oder mehreren Isocyanatgruppen noch eine Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe der Urethan-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Uretidion- und Isocyanuratgruppen enthält.

Isocyanate, die neben den Verbindungen I in den Mischungen I enthalten sein können, sind aliphatische und aromatische Diisocyanate und insbesondere höherfunktionelle Polyisocyanate (Polyisocyanate a2) der folgenden Gruppen:

a2.1) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und/oder araliphatischen Diisocyanaten, die auch zum Aufbau der Verbindungen I eingesetzt werden können. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 bis 4,5. (Isocyanate a2.1)

Vor allem kommen Isocyanurate der allgemeinen Formel (II)



- oder die sich davon ableitenden oligomeren Formen in Betracht, bei denen R¹ die gleiche Bedeutung wie bei Verbindungen der Formel I hat.
- a2.2) Uretdiongruppen enthaltende Diisocyanate mit aromatisch, aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Bei Poly-Uretdiondiisocyanaten handelt es sich um Dimerisierungsprodukte der -Diisocyanate (Isocyanate a2.2).
- a2.3) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 18 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,8 bis 4,5 auf (Isocyanate a2.3).
- a2.4) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, die frei sind von radikalisch polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, wobei die C-C-Doppelbindungen durch eine direkt daran gebundene Carbonylgruppe oder ein O-Atom in Etherfunktion aktiviert sind. Derartige Verbindungen sind beispielsweise erhältlich durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit ein- oder mehrwertigen C₁- bis C₂₀-Monoalkoholen, mehrwertigen Alkoholen wie Ethylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin oder deren Gemischen. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 4,5 (Isocyanate a2.4).
- a2.5) Isocyanate, abgeleitet von einem Molekül eines Alkohols A und einem Molekül eines Polyisocyanats, wie es zur Herstel-

lung der Verbindungen I eingesetzt wird (Isocyanate a2.5).

- 1 a2.6) Oxadiazintriongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazintriongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar. (Isocyanate a2.6)
- 5
- 10 a2.7) Carbodiimid- oder Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate (Isocyanate a2.7).

Die Isocyanatgruppen der genannten Polyisocyanate (a2.1) bis (a2.7) können auch teilweise mit Monoalkoholen umgesetzt sein.

- 15 Der Gehalt an Aktivierten Doppelbindungen der Verbindungen I, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischungskomponenten a1 und a2 beträgt im allgemeinen 0,002 bis 20 Gew.-%, und bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%.
- 20 Der Gehalt an Isocyanatgruppen der Komponenten a1 und a2, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischungskomponenten a1 und a2, beträgt im allgemeinen 0.1 bis 40, und bevorzugt 1 - 30 Gew.-%.

- Bei der Angabe des Gehalts an Doppelbindungen wird eine Molmasse von 24 g/mol und bei der Angabe des Isocyanatgehalts in Gew.-% eine von 42 g/mol zugrunde gelegt.
- 25

- Das Verhältnis der Aktivierten Doppelbindungen der Verbindungen I zu den Isocyanatgruppen der Mischungskomponenten a1 und a2 beträgt im allgemeinen 50 : 1 bis 0,02 : 1 und bevorzugt 10 : 1 bis 0,1 : 1.
- 30

- Besonders bevorzugt sind solchen Mischungen I, die die Komponenten a1 und a2.1 bis a2.7 in folgender Zusammensetzung enthalten:
- 35

Komponente a1: 5 - 95 Gew.-%
Komponente a2.1: 5 - 60 Gew.-%
Komponente a2.5: 0 - 60 Gew.-%

- 40 Die Mischungen I weisen üblicherweise Viskositäten (gemessen bei 23°C) von weniger als 50000 mPas, bevorzugt von 100 - 30000 mPas auf.

- Die Verbindungen I können hergestellt werden, indem man die Polyisocyanate und die Alkohole A, von denen sich die Verbindungen I ableiten, bei Reaktionstemperaturen von 0 bis 280, bevorzugt bei 20 bis 250°C, in Gegenwart eines die Allophanatbildung fördernden
- 45

Katalysators, also beispielsweise einer Zink-organischen Verbindung, wie Zink-Acetylacetonat oder Zink-2-ethylcaproat, oder einer Tetraalkylammonium-Verbindung, wie N,N,N-Trimethyl-N-2-hydroxypropylammonium-hydroxid oder wie N,N,N-Trime-
5 thyl-N-2-hydroxypropylammonium-2-ethylhexanoat, umgesetzt.

Die Mengen der Ausgangsverbindungen werden so gewählt, daß die Isocyanatgruppen im Überschuß vorliegen. Das Molverhältnis des eingesetzten Polyisocyanats zu eingesetztem Alkohol A beträgt im
10 allgemeinen 1:1 bis 30 : 1, bevorzugt 1,5:1 bis 20:1.

Zur Stabilisierung der radikalisch polymerisierbaren Verbindungen (Verbindungen I) werden vorzugsweise 0,001 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 1,0 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren der Re-
15 aktion zugesetzt. Dabei handelt es sich um die üblichen, zur Behinderung der radikalischen Polymerisation geeigneten Verbindungen, z. B. um Hydrochinone oder Hydrochinonmonoalkylether, 2,6-Di-tert.-butylphenole, wie 2,6-Di-tert.-butylkresol, Nitrosamine, Phenothiazine oder Phosphorigsäureester.

20 Die Umsetzung kann sowohl lösungsmittelfrei als auch unter Zusatz von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Als Lösungsmittel kommen inerte Lösungsmittel, z. B. Aceton, Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Toluol, C₁-C₄-Alkylester der Essigsäure wie
25 Ethylacetat oder Butylacetat in Betracht. Bevorzugt wird die Umsetzung lösungsmittelfrei durchgeführt.

Zunächst bilden sich bei der Umsetzung die entsprechenden Isocyanate a2.5 und hieraus die Verbindungen I mit einer Allophanat-
30 gruppe. Diese können zu Verbindungen mit mehr als einer Allophanatgruppe weitertraggieren, beispielsweise den Verbindungen der Formel I, in denen n größer 1 ist.

Der Reaktionsfortschritt wird zweckmäßigerweise per Gel-
35 permeationschromatographie (GPC) oder durch Bestimmung des NCO-Gehaltes der Reaktionsmischung verfolgt. Wenn die Reaktionsmischung die gewünschte Zusammensetzung erreicht hat, kann die Reaktion durch Zugabe von Desaktivatoren abgebrochen werden. Als Desaktivatoren eignen sich beispielsweise anorganische oder
40 organische Säuren, die entsprechenden Säurehalogenide und Alkylierungsmittel. Beispielhaft genannt seien Phosphorsäure, Monochloressigsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Benzoylchlorid, Dimethylsulfat und vorzugsweise Dibutylphosphat sowie Di-2-ethylhexylphosphat. Die Desaktivierungsmittel können in Mengen von 1
45 bis 200 Mol-%, vorzugsweise 20 bis 150 Mol-%, bezogen auf die Mole an Katalysator, eingesetzt werden. Meistens werden nach Beendigung der Umsetzung noch vorhandene Reste an unumgesetzten

10

Polyisocyanat bis auf einen Gehalt von unter 0,5% im Vakuum abdestilliert.

Üblicherweise wird die Reaktion abgebrochen, wenn die Reaktionsmischung, sofern man etwaige noch vorhandene Mengen an eingesetztem Polyisocyanat außer acht läßt, folgende Zusammensetzung aufweist:

- Verbindung I mit 1 Allophanatgruppe: 1 bis 100, bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%,
- Isocyanate a2.5: 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%,
- Isocyanate a2.1: 0 bis 90, bevorzugt 0 bis 70 Gew.-%.

Aus den Reaktionsmischungen können die Verbindungen I mit Hilfe üblicher Trennmethoden isoliert werden, z.B. mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie. Meistens ist dies jedoch nicht erforderlich, denn die Nebenprodukte sind ebenfalls Wertprodukte, die in Beschichtungsmittelsystemen, die die Verbindungen I enthalten, üblicherweise enthalten sein können.

Die Verbindungen I oder Mischungen I können zum einen durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung ggf. in Gegenwart anderer radikalisch polymerisierbarer Verbindungen mit C-C-Doppelbindungen ausgehärtet werden, wobei die C-C-Doppelbindungen der Verbindungen I und ggf. der sonstigen vorhandenen radikalisch polymerisierbaren Verbindungen polymerisiert werden.

Weiterhin können die Verbindungen I oder Mischungen I durch Reaktion der Isocyanatgruppen in einer Polyadditionsreaktion ausgehärtet werden (nachfolgend "Isocyanathärtung" genannt), z.B. indem man den Verbindungen I oder Mischungen I vor ihrer Anwendung weitere zusetzt, die mindestens eine gegenüber Isocyanat reaktiv Gruppe enthalten, die mit den Isocyanatgruppen in einer Additionsreaktion reagiert oder indem man in Beschichtungen aus den Verbindungen I oder Mischungen I derartige Verbindungen aus einem gasförmigen Medium eindiffundieren läßt.

Die Isocyanathärtung kann durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt werden. Im allgemeinen sind hierfür Temperaturen bis 130°C geeignet, da es bei diesen Temperaturen möglich ist, nur die Isocyanathärtung zu bewirken, ohne daß die Polymerisation der C-C-Doppelbindung einsetzt.

Für den Fall, daß die Isocyanatgruppen in verkappter Form vorliegen, ist es meist ebenfalls erforderlich, die Isocyanatreaktion bei Temperaturen von 40 bis 200°C durchzuführen, um die Schutz-

gruppen abzuspalten.

Die Verbindungen oder Mischungen I können bereits ohne weitere Zusätze als Beschichtungsmittel und speziell als dual cure Systeme eingesetzt werden, denn Filme dieser Beschichtungsmittel können sowohl mit Hilfe von energiereicher Strahlung, gegebenenfalls unter Zusatz von Photoinitiatoren, als auch mittels Isocyanathärtung ausgehärtet werden. Die Isocyanathärtung der Beschichtungen kann auch z.B. in Kontakt mit einem Medium, das eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Substanz (W) enthält, erfolgen. Beispielsweise kann Substanz (W) in Form eines Gases aus der Umgebungsatmosphäre, oder einer Flüssigkeit oder einer Substanz, die beispielsweise auf einem festen Trägermaterial aufgebracht ist auf Filme der Beschichtungsmittel einwirken. Beispiele wären Wasserdampf, Ammoniak oder Amine, die aus der Gasphase absorbiert werden und reagieren. Weiterhin sind Substanzen (W), die aus kondensierten Phasen, wie im Falle von Wasser, Alkoholen, Aminen und deren Lösungen, einwirken, geeignet. Beschichtete Substrate können beispielsweise auch härten, indem man sie in Flüssigkeiten taucht oder mit Flüssigkeiten benetzt, die die Substanzen (W) enthalten im getauchten bzw. im mit flüssiger Substanz (W) benetzten Zustand härten. Vorzugsweise werden die Substrate zur Vermeidung von Blasen, die bei der Reaktion gebildet werden können, vor dem Tauchen strahlungsgehärtet. Die Vermeidung der Blasenbildung bei Isocyanatreaktionen mit Wasser durch Bestrahlung ist ein weiterer Vorteil der Erfindung.

Die reaktiven Substanzen (W) können sich ebenso auf Trägermaterialien befinden. Beispiele sind feuchte Substrate wie Holz, Papier, Schaumstoffe, mineralische Träger, die dann direkt mit den Verbindungen oder Mischungen I beschichtet werden können und beispielsweise nach UV-Bestrahlung zur weiteren Aushärtungsreaktion kommen. Damit sind z.B. die Beschichtung feuchter Substrate insbesondere Holz oder mineralischer Substrate z.B. Betonformplatten oder Faserzementplatten ohne Vortrocknung des Substrates möglich. Bei der Härtung durch Wasserdampf reicht der in der Luft enthaltene Wasseranteil bereits aus.

Weiterhin ist eine vollständige thermische Aushärtung ohne UV-Härtung bzw. Nachhärtung nach UV-Bestrahlung der erfindungsgemäßen Verbindungen durch Erhitzen auf 100 bis 280°C, vorzugsweise 130°C bis 200°C möglich.

Meistens werden die Verbindungen I und Mischungen I in Form von strahlungshärtbaren Zubereitungen eingesetzt, die die üblichen Hilfsmittel enthalten, also z.B. Verdicker, Entschäumer, Verlaufshilfsmittel, Farbstoffe, Füllstoffe bzw. Pigmente und,

sofern erforderlich, Photoinitiatoren und Stabilisatoren (im folgenden kurz: "Zubereitungen S").

Eine Variante der Erfindung sind Zubereitungen S, die

5

- a) 5 bis 95 Gew.-% einer Verbindung I oder einer Mischung I und
- b) 95 bis 5 Gew.-% einer von den Verbindungen I verschiedenen Verbindungen mit einer radikalisch polymerisierbaren C-C-Doppelbindung (Verbindungen S) enthalten.

10

Bei den Verbindungen S handelt es sich häufig um sog. Reaktivverdünner oder um Bindemittel, wie sie z.B. in "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vol. 1 - 5, Ed. P. K. T. Oldring, London 1991, genannt sind.

15

- Als Reaktivverdünner eignen sich beispielsweise vinylgruppenhaltige Monomere, insbesondere N-Vinylverbindungen, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und N-Vinylformamid, weiterhin Vinylether, wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-,
- 20 tert.-Butyl-, Amyl-, 2-Ethylhexyl-, Dodecyl-, Octadecyl- und Cyclohexylvinylether, Ethylenglykolmono- und -divinylether, Di-, Tri- und Tetraethylenglykolmono- und -divinylether, Polyethylenglykoldivinylether, Ethylenglykolbutylvinylether, Triethylenglykolmethylvinylether, Polyethylenglykolmethylvinylether, Cyclohexandimethanolmono- und -divinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Aminopropylvinylether, Diethylaminoethylvinylether und Polytetrahydrofuran-divinylether, Vinylester wie Vinylacetat, -propionat, -stearat und -laurat und Vinylaromaten wie Vinyltoluol, Styrol, 2- und 4-Butylstyrol und 4-Decylstyrol sowie
- 30 Acrylat- oder Methacrylatgruppen enthaltende Monomere, z. B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Tripropylenglykolmethylether(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, Trimethylolpropanmonoformalacrylat, Glycerinmonoformalacrylat, 4-Tetrahydropyranylacrylat, 2-Tetrahydropyranyl-
- 35 methylacrylat und Tetrahydrofurfurylacrylat.

Bevorzugte Reaktivverdünner sind mono- oder polyfunktionelle Ester alpha, beta -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit aliphatischen Mono- oder Polyolen. Als Polyolkomponente kommen

- 40 beispielsweise die oben genannten Di- oder Polyole, die in Zusammenhang mit den Alkoholen A genannt wurden, in Frage. Beispiele für Monoole sind übliche Alkohole bzw. deren Oxalkylierungsprodukte mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, z.B. Methanol, Ethanol, Ethylhexanol, tertiär-Butylcyclohexanol, Tetrahydrofurfurylalkohol, Norbornylalkohol, Laurylalkohol, Stearylalkohol, Phenoxethylglykol, Methoxytriethylenglykol, Methoxytripropylenglykol.
- 45 Die Polyalkohole können vollständig oder unvollständig bezüglich

der Alkoholgruppen je Molekül mit den alpha, beta -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren verestert sein.

Beispiele für derartige Reaktivverdünner sind tertiär-Butylcyclohexanolacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Norbornylacrylat,

- 5 Laurylacrylat, Stearylacrylat, Phenoxyethylglykolacrylat, Methoxytriethylenglykolacrylat, Methoxytripropylenglykolacrylat (XXX weitere Monoalkohole und Acrylate XXX) Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Ethylenglykol-(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykol(meth)acrylat, Butylenglykoldi(meth)acrylat, Butylenglykol(meth)acrylat, 1,6-Hexandiol-di(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)-acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Cyclohexandioldi(meth)acrylat und 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexandi-(meth)acrylat, ferner Trime-
- 10 thylethantri(meth)acrylat, Trimethylethandi-(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi-(meth)acrylat, Ditrिमethylolpropanetra(meth)acrylat, Ditrिमethylolpropantri-(meth)acrylat Pentaerythritetra(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)-acrylat, Dipentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipentaerythritpenta(meth)acrylat. Bevor-
- 20 zugt sind auch die Ester ethoxylierter Polyole, z. B. die Polyacrylate oder -methacrylate von alkoxyliertem Trimethylolpropan, alkoxyliertem Ditrिमethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit.

25

Bei den Bindemitteln mit radikalisch polymerisierbarer C-C-Doppelbindung handelt es sich um Prepolymere, Polymere oder Oligomere vorzugsweise bis zu Molekulargewichten von 10000 wie (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylcopolymere, Ep-

- 30 oxid(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyurethan(meth)acrylate, Polyether(methacrylate, Silikon(meth)acrylate, Melamin(meth)acrylate, ungesättigte Polyester mit Maleinsäuregruppen, ungesättigte Polyurethane mit Maleinsäuregruppen.

35

Eine Vielzahl der genannten Bindemittel können gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen aufweisen, insbesondere Hydroxygruppen die z.B. unvollständig veresterten Polyolen oder in Form von β -Hydroxi(meth)acrylatgruppen in Epoxidacrylaten vorliegen. Weitere

- 40 hydroxylgruppenhaltige Bindemittel sind Additionsprodukte von Isocyanatgruppen enthaltenden Komponenten mit überschüssigen Polyolen. Dadurch werden Viskosität, Topfzeit und dual cure Eigenschaften beeinflusst.

- 45 Alle Verbindungen S können auch Amingruppen bis zu einer Aminzahl von 250 mg KOH/g enthalten, z.B. durch Addition von primären oder sekundären Aminen an Doppelbindungen. Solche Amine sind vorzugs-

weise aliphatische Amine wie Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Propylamin, Dipropylamin, Butylamin, Dibutylamin, und hydroxyaliphatische Amine wie Ethanolamin, Diethanolamin, Propanolamin und Dipropanolamin.

5

Die Bindemittel und Reaktivverdünner können einzeln oder in Mischung eingesetzt werden.

Geeignete Füllstoffe umfassen Silikate, z. B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhältliche Silikate wie Aerosil® der Fa. Degussa, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumcarbonate etc.. Geeignete Stabilisatoren umfassen typische UV-Absorber wie Oxanilide, Triazine und Benzotriazol (letztere erhältlich als Tinuvin® R-Marken der Ciba-Spezialität-
15 tenchemie) und Benzophenone. Diese können allein oder zusammen mit geeigneten Radikalfängern, beispielsweise sterisch gehinderten Aminen wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,6-Di-tert.-butylpiperidin oder deren Derivaten, z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacinat, eingesetzt werden. Stabilisatoren
20 werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf die in der Zubereitung enthaltenen Komponenten mit Aktivierten Doppelbindungen eingesetzt.

Sofern die Aushärtung mittels UV-Strahlung erfolgt, enthalten die
25 erfindungsgemäßen Zubereitungen wenigstens einen Photoinitiator, der die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen initiieren kann. Hierzu zählen Benzophenon und Benzophenonderivate, wie 4-Phenylbenzophenon und 4-Chlorobenzophenon, Michlers Keton, Acetophenonderivate, wie 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Benzoin und Benzoinether, wie Methyl-, Ethyl- und Butylbenzoinether, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinon und seine Derivate, wie Methylanthrachinon und
35 tert.-Butylanthrachinon, Acylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat und Bisacylphosphinoxide. Die vorgenannten Photoinitiatoren werden, sofern erforderlich, in Mengen von 0,05 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,2
40 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Verbindungen I und S der erfindungsgemäßen Zubereitungen eingesetzt.

Zur Verbesserung der Härtungsgeschwindigkeit können Amine als Coinitiatoren zugesetzt werden. Solche Amine sind üblicherweise
45 Verbindungen wie Tributylamin, Triethanolamin, Dimethylethanolamin, Methyldiethanolamin. Diese werden in Mengen von 1 bis 10 Gew.% bezogen auf den Lackfestkörper eingesetzt. Ebenfalls geei-

15

gnet sind Aminogruppen enthaltende Bindemittel, wie sie z.B. durch Addition von aliphatischen oder hydroxyaliphatischen primären oder sekundären Aminen, wie Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Propylamin, Dipropylamin, Butylamin, Dibutylamin, 5 Ethanolamin, Diethanolamin, Propanolamin und Dipropanolamin an Acrylestermonomere und Acrylesterbindemittel vom Typ Verbindungen S herstellbar sind.

Derartige aminmodifizierte Produkte können auch als Hauptbinde- 10 mittel dienen und lassen sich bis zu 98 Gew% Formulierungsanteil verwenden.

Sofern die erfindungsgemäße Zubereitung mittels Elektronen- strahlung gehärtet wird, kann auf Photoinitiatoren verzichtet 15 werden.

Bei Anwendung der Elektronenstrahlhärtung, der UV-Härtung in Kombination mit geeigneten Photoinitiatoren oder der thermischen Härtung können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch Pigmente 20 enthalten.

Es ist möglich, die Zubereitungen S direkt als Beschichtungsmittel einzusetzen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden aus den Zubereitungen S 2-Komponenten-Beschichtungsmittel 25 hergestellt, indem man den Zubereitungen S vor der Verarbeitung eine Verbindung mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen (im folgenden kurz "Verbindungen R") zusetzt.

Sofern die Isocyanatgruppen, die die Komponenten der Zubereitungen S tragen, nicht verkappt sind, erfolgt die Vermischung der beiden Komponenten zweckmäßigerweise längstens 24 h vor dem Auftrag des Beschichtungsmittels auf den zu beschichtenden Gegenstand. 30

Üblicherweise beträgt das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu den gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen 2:1 bis 0,5:1 bevorzugt 10:1 bis 0,7:1, besonders bevorzugt 0,9:1 bis 1,1:1. 35

Bei den Verbindungen R handelt es sich im allgemeinen um solche, 40 die als A-Komponente in üblichen 2-Komponenten-Polyurethan-Beschichtungsmassen enthalten sind, also beispielsweise niedermolekulare Alkohole mit 2 bis 20 C-Atomen und 2 bis 6 OH-Gruppen oder hydroxyfunktionelle Polymere (im folgenden kurz "Polymere (A)").

Bei den Polymeren (A) handelt es sich z.B. um Polymere mit einem Gehalt an Hydroxylgruppen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 45

Gew.-%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der Polymeren beträgt vorzugsweise 1000 bis 100 000, besonders bevorzugt 2000 bis 10 000. Bei den Polymeren handelt es sich bevorzugt um solche, welche zu mehr als 50 Gew.-% aus C_1 - bis C_{20} -Alkyl(meth)acrylat, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylestern von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylhalogeniden, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, ungesättigten Nitrilen und deren Mischungen bestehen. Besonders bevorzugt sind die Polymeren, die zu mehr als 60 Gew.-% aus C_1 - bis C_{10} -Alkyl- (meth)acrylaten, Styrol oder deren Mischungen bestehen.

Darüber hinaus enthalten die Polymeren (A) hydroxyfunktionelle Monomere entsprechend dem obigen Hydroxylgruppengehalt und gegebenenfalls weitere Monomere, z.B. ethylenisch ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Säureanhydride oder Säureamide.

Weitere Polymere (A) sind z.B. Polyesterole, wie sie durch Kondensation von Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren mit Polyolen, insbesondere Diolen erhältlich sind.

Weiterhin sind als Polymere (A) auch Polyetherole geeignet, die durch Addition von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid an H-aktive Komponenten hergestellt werden. Ebenso sind Polykondensate aus Butandiol geeignet.

Bei den Polymeren (A) kann es sich natürlich auch um Verbindungen mit primären oder sekundären Aminogruppen handeln.

Genannt seien z.B. sogenannte Jeffamine, d.h. mit Aminogruppen terminierte Polyetherole oder Oxazolidine.

Weiterhin sind als Verbindungen R hydroxyfunktionelle Acrylesterverbindungen geeignet wie sie z.B. durch unvollständige Veresterung von Polyolen, Polyetherolen oder Polyesterolen entstehen oder in Form von β -Hydroxi(meth)acrylatgruppen in Epoxidacrylaten vorliegen oder als Additionsprodukte von Isocyanatgruppen enthaltenden Komponenten mit überschüssigen Polyolen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I, Mischungen I, Zubereitungen S und 2-Komponenten Beschichtungssysteme (im folgenden kurz als "Beschichtungsmittel" bezeichnet) eignen sich als Beschichtungsmittel für unterschiedliche Substrate.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen erweisen sich als besonders geeignet zum Beschichten von Substraten wie Holz, Holzwerkstoffen, Papier, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, wie Zement-Formsteine und Faserzementplatten, und insbesondere von Metallen oder entsprechende vorbeschichtete Substraten.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Beschichten von Substraten, insbesondere von Metallen oder beschichteten Metallen, wie sie z.B. auch im Fahrzeugkarosserie- oder Coil Coating-Bereich eingesetzt werden, sowie die durch dieses Verfahren erhältlichen beschichteten Substrate. Die Beschichtung der Substrate erfolgt in der Regel dadurch, dass man wenigstens eine erfindungsgemäße, strahlungshärtbare Zubereitung auf das zu beschichtende Substrat in der gewünschten Stärke aufbringt und gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel entfernt. Dieser Vorgang kann, sofern gewünscht, ein- oder mehrfach wiederholt werden. Das Aufbringen der strahlungshärtbaren Zubereitungen auf das Substrat erfolgt in bekannter Weise, z. B. durch Tauchen, Spritzen, Spachteln, Rakeln, Bürsten, Rollen, Walzen oder Gießen.

Erfindungsgemäß beschichtete Folien z.B. aus Papier oder Kunststoff können ebenfalls durch Kaschieren, gegebenenfalls mit Hilfe eines Klebers. Dabei kann der Kleber sowohl auf die beschichteten Folien als auch auf das Substrat aufgebracht werden. Die entweder photochemisch oder thermisch teilgehärteten Filme können vor, während oder nach der Applikation verformt werden. Damit werden Folienbeschichtungen auf nichtplanen Substraten oder die Verformung der beschichteten Substrate möglich.

Die Beschichtungsstärke liegt in der Regel im Bereich von 3 bis 3000 g/m² und vorzugsweise 10 bis 2900 g/m². Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere aufgrund der niedrigviskos und lösemittelfrei verarbeitbaren Flüssigkeiten, ist die einfache Herstellung dicker, luftblasenfreier Schichten in einem Arbeitsgang. Das Aufbringen kann sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise jedoch nicht oberhalb 200°C erfolgen. Im Falle dicker Schichten über 100µm, die thermisch vorgehärtet werden, werden zur Vermeidung von Luftblasen Härtungstemperaturen unter 100°C, ganz besonders unter 60°C bevorzugt.

Im allgemeinen härtet man anschließend die Beschichtungen sowohl durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung als auch dadurch, daß man die Isocyanatgruppen mit Luftfeuchtigkeit oder Verbindungen R reagieren läßt. Diese Vorgehensweise wird als dual

cure Verfahren bezeichnet.

- Im Unterschied zur Strahlungshärtung, die innerhalb weniger Sekunden oder Bruchteilen von Sekunden abläuft, verläuft die Isocyanat-
5 thärtung in der Regel langsam, d.h. sie ist bei Raumtemperatur erst oftmals nach Tagen abgeschlossen. Sie kann aber auch durch Auswahl geeigneter Katalysatoren, bei erhöhter Temperatur, bevorzugt bis 200°C oder durch Zusatz geeigneter reaktiver Reaktions-
10 partner beschleunigt werden. Bei Härtungstemperaturen oberhalb 120°C können die reaktiven Doppelbindungen ebenfalls ohne Zusatz thermischer Initiatoren reagieren und zur Härtung beitragen, so daß auf eine zusätzliche Bestrahlung verzichtet werden kann. Härtungstemperaturen zur Polymerisation der Doppelbindungen ohne Be-
15 strahlung können durch Zusatz thermisch radikalbildender Polymerisationsinitiatoren wie z.B. organischer Peroxid- oder Azoverbindungen gegebenenfalls in Kombination mit Beschleunigern auf Basis von Kobalt-Verbindungen bzw. Aminen bis unter Raumtemperatur gesenkt werden.
- 20 Gegebenenfalls kann, wenn mehrere Schichten des Beschichtungsmittels übereinander aufgetragen werden, nach jedem Beschichtungsvorgang eine Strahlungshärtung erfolgen.

- Die Strahlungshärtung erfolgt durch Einwirkung energiereicher
25 Strahlung, also UV-Strahlung oder Tageslicht, vorzugsweise Licht der Wellenlänge 250 bis 600 nm oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV). Als Strahlungsquellen dienen beispielsweise Hochdruckquecksilberdampflampen, Laser, gepulste Lampen (Blitzlicht), Halogenlampen oder
30 Excimerstrahler. Die üblicherweise zur Vernetzung ausreichende Strahlungsdosis bei UV-Härtung liegt im Bereich von 80 bis 3000 mJ/cm². Unter Verwendung geeigneter langwellig absorbierender Fotoinitiatoren insbesondere mit Acylphosphinoxiden 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Ethyl-2,4,6-benzoylphenylphosphinat
35 und Bisacylphosphinoxide, können Beschichtungen auch unter tageslichtähnlichen Lichtquellen oder an Sonnenlicht aushärten.

- Besonders effizient hinsichtlich Energiebedarf, Fotoinitiatorbedarf und Oberflächenqualität, insbesondere der Kratzbeständigkeit
40 und Chemikalienbeständigkeit, kann die Bestrahlung gegebenenfalls auch unter Ausschluß von Sauerstoff, z. B. unter Inertgas-Atmosphäre, oder unter Atmosphären mit verminderten Sauerstoffgehalten unter 17 Gew.-% durchgeführt werden. Als Inertgase eignen sich vorzugsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, oder Verbren-
45 nungsgase. Desweiteren kann die Bestrahlung erfolgen, indem die Beschichtungsmasse mit transparenten Medien abgedeckt wird. Transparente Medien sind z.B. Kunststofffolien, Glas oder Flüssig-

keiten, z.B. Wasser.

In einem bevorzugten Verfahren erfolgt die Aushärtung kontinuierlich, indem man das mit der erfindungsgemäßen Zubereitung behandelte Substrat mit konstanter Geschwindigkeit an einer Strahlungsquelle vorbeiführt. Hierfür ist es erforderlich, dass die Aushärtungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Zubereitung ausreichend hoch ist.

10 Diesen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf der Härtung kann man sich insbesondere dann zu Nutze machen, wenn sich an die Beschichtung des Gegenstandes noch ein Verarbeitungsschritt anschließt, bei dem die Filmoberfläche in direkten Kontakt mit einem anderen Gegenstand tritt oder mechanisch bearbeitet wird.

15 Dabei geht man so vor, daß man

- Ia. in Schritt Ia einen Gegenstand mit einem Film des Beschichtungsmittels beschichtet,
- 20 IIa. in Schritt IIa den Film des Beschichtungsmittels mit energiereicher Strahlung bestrahlt, wobei der Film vorgehärtet wird,
- IIIa. in Schritt IIIa den Gegenstand, der mit dem vorgehärteten Film des Beschichtungsmittels beschichtet ist, bearbeitet, insbesondere verformt, mit einer weiteren oder mehreren Beschichtungen überschichtet oder die Oberfläche des vorgehärteten Films mit einem anderen Gegenstand in Kontakt bringt und
- 25 IVa. in Schritt IVa den vorgehärteten Film des Beschichtungsmittels, mit dem der bearbeitete Gegenstand beschichtet ist, durch Isocyanathärtung endhärtet.
- 30

oder nach einem 2. Verfahren, bei dem man

- 35 Ib. in Schritt Ib einen Gegenstand mit einem Film des Beschichtungsmittels beschichtet,
- IIb. in Schritt IIb den Film des Beschichtungsmittels, mit dem der Gegenstand beschichtet ist, vorhärtet, indem man die Isocyanatgruppen in einer Polyadditionsreaktion reagieren läßt,
- 40 IIIb. in Schritt IIIb den Gegenstand, der mit dem vorgehärteten Film des Beschichtungsmittels beschichtet ist, bearbeitet, insbesondere verformt, mit einer weiteren oder mehreren Beschichtungen überschichtet oder die Oberfläche des vorgehärteten Films mit einem anderen Gegenstand in Kontakt bringt und
- 45

20

IVb. in Schritt IVb den vorgehärteten Film des Beschichtungsmit-
tels mit energiereicher Strahlung bestrahlt, wobei der Film
endgehärtet wird.

- 5 Der Vorteil dieser Verfahren liegt darin, daß man die beschichte-
ten Gegenstände unmittelbar im Anschluß an Schritt IIa bzw. IIb
weiterverarbeiten kann, weil die Oberfläche klebfrei oder auch
klebrig eingestellt werden kann. Der vorgehärtete Film ist noch
so flexibel und dehnbar, daß der Gegenstand verformt werden kann,
10 ohne daß der Film dabei abplatzt oder reißt. Im Falle der Kleb-
freiheit ist insbesondere eine direkte mechanische Bearbeitung
wie Verformen oder Schleifen ohne Verklebungen des Schleifpapiers
möglich.
- 15 Selbst wenn keine Verformung des Gegenstandes vorgesehen ist,
kann sich das sog. dual cure Verfahren vorteilhaft erweisen, denn
die mit dem vorgehärteten Film versehenen Gegenstände können be-
sonders einfach transportiert und gelagert werden, z.B. in Sta-
peln. Darüberhinaus bietet das dual cure Verfahren den Vorteil,
20 daß die Beschichtungsmassen in Dunkelbereichen (Bereiche, die für
die Strahlung nicht zugänglich sind) chemisch nachhärten können
und somit noch ausreichende Materialeigenschaften unabhängig von
der Bestrahlung erreicht werden. Desweiteren härten Spritznebel-
niederschläge kleb- und emissionsfrei aus. Besonders geeignet
25 werden diese Beschichtungsmassen damit auch für den Einsatz als
Dichtungsmassen mit schneller Aushärtung an beleuchteten Stellen
und einer Nachhärtung in Dunkelbereichen.

In Substraten aufgesaugtes Material, oder allgemein bei

- 30 Verwendung saugfähiger, poröser Untergründe wie Holz, Papier, mi-
neralischer Substrate, Textilien, Leder, Schäumen, härtet wegge-
schlagenes Material aus, so daß emittierbare, migrierbare oder
extrahierbare Anteile vermieden werden.
- 35 Im Anschluß an Schritt III wird häufig Schritt IVa so ausgeführt,
daß die beschichteten Gegenstände noch einige Tage bei Raumtempe-
ratur oder erhöhter Temperatur an der Luft gelagert werden, um
den Härungsprozeß zu beschleunigen. Während dieser Zeit reagie-
ren, wie zuvor beschrieben, die Isocyanatgruppen mit Luftfeuch-
40 tigkeit oder ggf. der A-Komponente, wobei sich die Netzwerkdichte
erhöht und der Film seine endgültigen Gebrauchseigenschaften er-
hält.

- Die Verbindungen I, Mischungen I oder eine Zubereitung S sind
45 insbesondere als Gießharz, Spachtelmasse, Dichtungsmasse, Löt-
stopplack, Photoresistharz, Stereolithographieharz, Druckfarbe,
Klebstoff, Dentalmasse, zur Herstellung photopolymerer Druckplat-

ten, als Harz für Verbundwerkstoffe oder als Lack für die Fahrzeugbeschichtung insbesondere zur Beschichtung von Karosserieteilen einsetzbar.

- 5 Für die Anwendungen als Photoresistharz, Lötstopplack, Stereolithographieharz und photopolymerer Druckplatte ist die Eigenschaft der ortsdefinierten Aushärtbarkeit mittels Bestrahlung über Masken oder mittels punktförmigen Strahlenbündel z.B. Laserstrahlung, entscheidend. Damit kann in einem der abbildenden
- 10 Strahlenhärtung nachgeschalteten Auswaschprozeß mit Lösemitteln oder wässrigen Waschflüssigkeiten ein Relief erzeugt werden. Durch thermische Nachhärtung der photopolymerisierten Massen werden höhere mechanische und chemische Beständigkeiten erhalten, die für den Einsatz z.B. als Druckplatte, Leiterplatte oder als
- 15 sonstiges Formteil benötigt werden.

Experimenteller Teil

1. Herstellung der Verbindungen I
- 20 1.1. Herstellung der Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanato-acrylate 1 - 9 und des Vergleichsbeispiels 1 (V1) aus HDI und ungesättigten Monoalkoholen
- 25 Hexamethylen-diisocyanat (HDI) wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und die in Tabelle 1 genannte Menge an stabilisierter OH-Komponente zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C und gab 200 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) des Katalysators N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)-ammonium-2-ethylhexanoat zu.
- 30 Die Temperatur erhöhte sich langsam auf 120°C. Man ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei dem in Tabelle 1 genannten NCO-Gehalt der Mischung durch Zugabe von 250 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-2-(Ethylhexyl)-phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Dünnschichtverdampfer bei 135°C
- 35 und 2.5 mbar von nicht umgesetztem HDI befreit.

Daten zu den Endprodukten stehen in Tabelle 1.

- 1.2. Herstellung des Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden
- 40 Polyisocyanato-acrylats 10

Hexamethylen-diisocyanat (HDI) wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und die in Tabelle 1 genannte Menge an stabilisiertem 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylat zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C und gab 500 Gew. ppm (bezogen auf

45 Diisocyanat) des Katalysators Zink-Acetylacetonat zu. Die Temperatur wurde anschließend langsam auf 120°C erhöht. Man ließ

22

bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei dem in Tabelle 1 genannten NCO-Gehalt der Mischung durch Zugabe von 550 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-2-(Ethylhexyl)-phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Dünnschichtverdampfer bei 135°C und 2.5 mbar von nicht umgesetztem HDI befreit.

Daten zum Endprodukt stehen in Tabelle 1.

- 10 1.3. Herstellung der Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanato-acrylate 11 und 12 aus IPDI bzw. 1,3-BIC und ungesättigten Monoalkoholen

Die Diisocyanate wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und die in Tabelle 1 genannte Menge an stabilisierter OH-Komponente zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 100°C und gab 200 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) des Katalysators N,N,N-Trime-thyl-N-(2-hydroxypropyl)-ammonium-2-ethylhexanoat zu. Die Temperatur erhöhte sich langsam auf 120 °C. Man ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei dem in Tabelle 1 genannten NCO-Gehalt der Mischung durch Zugabe von 250 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-2-(Ethylhexyl)-phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Dünnschichtverdampfer bei 135°C und 2.5 mbar von nicht umgesetztem Isocyanat befreit.

25

Daten zu den Endprodukten stehen in Tabelle 1.

- 1.4. Vergleichsversuche, Herstellung von Urethanacrylaten analog zu EP 549 116 Hydroxyethylacrylat aus HDI-Polyisocyanat und HEA

30

625 g (1 mol) HDI-Polyisocyanat mit einer mittleren Funktionalität von ca. 3.5 und einem NCO-Gehalt von 22.0 Gew.% (BASONAT®HI 100, BASF AG) wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt, mit 200 ppm Dibutylzinn-dilaurat versetzt und auf 55°C erwärmt. Innerhalb 15 min wurden die in Tabelle 2 angegebenen Mengen an Hydroxyethylacrylat (stabilisiert) zugegeben und der Ansatz langsam auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde noch eine Stunde bei 80°C nachgerührt.

40

Daten zu den Beschichtungsmitteln des Standes der Technik finden sich in Tabelle 2

Abkürzungen:

45

HDI	=	Hexamethylen-diisocyanat
IPDI	=	Isophorondiisocyanat

23

1,3-BIC	=	1,3-Bis (isocyanatomethyl) cyclohexan
HEA	=	Hydroxyethylacrylat
HPA	=	Hydroxypropylacrylat
HEMA	=	Hydroxyethylmethacrylat
5 GAMA	=	3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylat
DBTL	=	Dibutylzinn-dilaurat

2. Herstellung und Prüfung von Lackformulierungen aus den
erfindungsgemäßen Polyisocyanaten als 1-Komponenten-Be-
schichtungssysteme

Die erfindungsgemäßen Produkte bzw. Vergleichsprodukte wurden, falls sie eine Viskosität von mehr als 500 mPas aufwiesen mit Butylacetat (BuAc) auf 500 mPas verdünnt. Die Proben wurden mit
15 Filmziehrahmen auf Glas oder Blech aufgezogen.

Die erfindungsgemäßen Produkte bzw. Vergleichsprodukte wurden auf unterschiedliche Weise gehärtet und geprüft:

20 UV-Bestrahlung:

Die gegebenenfalls bei Raumtemperatur vom Lösemittel abgelüfteten Filme werden 5 mal bei 10m/min Bandgeschwindigkeit unter einem IST-Quecksilberhochdruckstrahler (120W/cm) bestrahlt.

25

Feuchtigkeitshärtung:

Die Filme werden über mehrere Tage hinweg bei Raumtemperatur und 50%iger Luftfeuchtigkeit gelagert.

30

Tabelle 3 beschreibt das Ergebnis nach Härtung nur mit Luftfeuchtigkeit

Tabelle 4 beschreibt das Ergebnis nach Härtung mit Luftfeuchtigkeit und UV-Härtung

Prüfmethoden:

- Pendeldämpfung (PD, in Anzahl Schwingungen): Lack auf Glas als Substrat (DIN 53157) bei einer Lackschichtdicke, trocken, von ca. 30 µm im Fall der Lufthärtung und mit ca. 50 µm im Fall der UV-Härtung.
- Erichsentiefung (ET; DIN 53156, in mm Tiefung): Lack auf Bonderblech 132 (Maße 190 x 105 x 1mm von Fa. Chemetall). Lackschichtdicke 25 bis 30 µm.

- Haftung mit Gitterschnitt (HmG; DIN 53151, in Noten): Lack auf Bonderblech 132 (Maße 190 x 105 x 1mm von Fa. Chemetall). Lackschichtdicke, trocken, 25 bis 30 µm. Die Beurteilung erfolgt mit Hilfe einer Notenskala von 0 bis 5 (0 = beste Note)

5

3. Zweikomponenten-Lacksysteme unter Zusatz von NCO-reaktiven Verbindungen

Das erfindungsgemäße Produkt Nr. 6 (s. Tabellen 1 und 5) wurde mit dem hydroxifunktionellen Vinylpolymerisat (Lumitol® H 136, BASF) zum einen entsprechend dem stöchiometrischen OH/NCO-Verhältnis, zum anderen in gleichen Mengenverhältnissen zum Vergleichsversuch gemischt. Als Vergleich wurde ein Klarlack auf Basis desselben Acrylatharzes in Kombination mit dem Polyisocyanathärter (Basonat® P LR 8901, BASF) geprüft. Die Einstellung auf eine Applikationsviskosität von 20 s (DIN 53 211 Becher 4 mm Auslaufdüse) erfolgte mit Butylacetat.

Mit einem Filmziehrahmen wurden auf Glasplatten Beschichtungen mit einer Naßfilmdicke von 200 µm aufgetragen. Die so erhaltenen Klarlacke wurden unter Normklima gehärtet.

Die bei Raumtemperatur vom Lösemittel abgelüfteten Filme werden 9 mal bei 15 m/min Bandgeschwindigkeit unter einem IST-Quecksilberhochdruckstrahler (120W/cm) bestrahlt.

Die erhaltenen Lackeigenschaften sind in Tabelle 6 und 7 zusammengefaßt.

30 Tabelle 1: Reaktionsprodukte aus Isocyanaten und ungesättigten Monoalkoholen

Produkt Nr.	Isocyanat	Monoalkohol	Menge bez. Isocyanat (mol.-%)	NCO-Gehalt der Mischung (Gew.-%)	Nco-Gehalt nach Destillation (Gew.-%)	Viskosität bei 23°C (mPas)
1	HDI	HEA	5	40.8	20.1	520
2	HDI	HEA	10	39.0	18.5	310
3	HDI	HEA	15	35.6	17.4	290
4	HDI	HEA	20	33.3	16.7	260
5	HDI	HEA	20	26.7	15.8	1790
6	HDI	HEA	40	21.6	13.5	810
7	HDI	HEA	50	16.8	11.8	1640
8	HDI	HPA	20	32.8	16.0	345
9	HDI	HEMA	30	23.2	14.2	1290
10	HDI	GAMA	20	36.8	12.8	890
11*)	IPDI	HEA	20	30.1	-	5680

25

Produkt Nr.	Isocyanat	Monoalkohol	Menge bez. Isocyanat (mol.-%)	NCO-Gehalt der Mischung (Gew.-%)	Nco-Gehalt nach Destillation (Gew.-%)	Viskosität bei 23°C (mPas)
12	1,3-BIC	HEA	20	30.4	15.0	27500
V1 (Vergleich)	HDI	Allylalkohol	20	34.0	17.8	240

*) : Das Reaktionsgemisch wurde nicht destilliert

Tabelle 2: Urethanacrylate als Vergleichsprodukte

10

Vergleich Nr.	Menge HEA (g)	Mol HEA	HEA-Anteil (Gew.-%)	NCO-Gehalt (Gew.-%)	Viskosität 23°C (mPas)
V2	75.6	0.65	10.8	15.3	12220
V3	116.0	1.0	15.7	13.2	24200
V4	232.0	2.0	27.1	6.2	220000

15

V2 wurde gemäß den Angaben in der EP 549 116 hergestellt, die Produkte V3 und V4 wurden auf einen höheren Doppelbindungsanteil ausgelegt.

20

Der Anteil an Acrylat ist bei diesen Produkten im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Verbindungen I (Anteil beim einfachsten Allophanat = 25.7 Gew.%) geringer, trotzdem sind die Viskositäten bereits sehr hoch.

25

Erhöhung der Kratzfestigkeit in Vergleich zu einem Autoklarlack

K1) 50 Teile eines Allophanatadduktes aus HEA und HDI mit 12,1% NCO und einer Viskosität von 1Pas mit dem Hilfsstoffsystem aus 1Teil einer 1%igen Dibutylzinndilauratlösung in Butylacetat, 2Teilen einer Mischung aus Irgacure 184 (Ciba Spezialitätenchemie) und 0,5 Teilen Lucirin TPO (BASF AG) (Mengenverhältnis 8,75: 1,25), 0,5 Teilen Tinuvin 292 (Ciba S.) und 0,75 Teilen Tinuvin 400 (Ciba S.) werden auf eine Glasplatte mit 50 µm Schichtdicke aufgetragen. Der Film wird zweimal unter einer UV-Quecksilberhochdrucklampe (120W/cm) mit 5m/min Bandgeschwindigkeit bestrahlt. Anschließend wird 30 Minuten bei 130°C erwärmt.

30

35

Ein mit Siliciumcarbid belegter Schwamm wird unter Belastung eines 500g schweren Hammers über den erkalteten Lackfilm bewegt. Der Glanzverlust gemessen bei 60° nach unterschiedlicher Hubzahl wurde bestimmt als Maß für die Kratzempfindlichkeit.

40

K2) Analog K1) wurden aus 44,7 Teilen des Allophanatacrylates mit 6,54 Teilen von 1,2-Propandiol sowie dem Hilfsstoffsystem von 1) ein Film hergestellt und geprüft.

45

26

K3) Analog K1) wurden aus 39,4 Teilen des Allophanatacrylates mit 10,6 Teilen eines Polyetherols aus dem Addukt aus 1 Mol Trimethylolpropan mit 3 Mol Ethylenoxid (Lupranol VP 9236) sowie dem Hilfsstoffsystem von 1) ein Film hergestellt und geprüft.

5	Beispiel Zusammensetzung	K1	K2	K3
	Allophanatacrylat (12,1 % NCO, Visk. 1 Pas)	50	44,7	39,4
	1,2 Propandiol		6,54	
10	Lupranol VP 9236			10,6

Als Vergleich diente ein lösemittelhaltiger Zweikomponenten-Polyurethanlack (2K PU) aus der Automobilserienlackierung (BASF Coatings AG), der analog bei 130°/30 Minuten eingebrannt wurde.

15

		Anzahl Doppelhübe		
	Glanz 60°	0	10	50
	Beispiel K1	90	70	63
20	Beispiel K2	96	59	44
	Beispiel K3	95	84	73
	2K PU	89	36	14

Die Isocyanatoacrylatlacke zeigen einen deutlich niedrigeren Glanzverlust und damit eine höhere Kratzbeständigkeit. Sie sind für die Automobillackierung geeignet. Beispiel K1 hat den zusätzlichen Vorteil der Verarbeitbarkeit als Einkomponentenlack.

Grundierung von Holz zur Reduzierung extrahierbarer Bestandteile

G1) UV-Walzlackierung von Buchefurnier mit konventionellem UV-Lack

Lack 1 (Vergleich):

60 Teile	Polyesteracrylat (Laromer PE 56F)
40 Teile	Tripropylenglykoldiacrylat (TPGDA)
4 Teile	Irgacure 184 (Fotoinitiator der Fa. Ciba Spezialitätenchemie)
1 Teil	Benzophenon
1 Teil	CAB 551-001 (Celluloseacetobutyrat der Fa. Kodak)

Viskosität: 1,2 Pas

Lack 1 wird als Grundierung mit 26 g/m² auf Buchefurnier aufgetragen und bei 10 m/min UV-gehärtet, anschließend werden weitere 24g/m² aufgetragen und bei 5 m/min mit UV endgehärtet.

45

Zur Bestimmung der extrahierbaren Anteile (3 Tage nach Applikation) werden 15 cm² des beschichteten Furniers zerkleinert und mit 10 ml Methylenchlorid (überdeckend) in einer Duranampulle für 1h bei 40°C extrahiert.

5

An extrahierbaren Acrylatbestandteilen wurde TPGDA mittels GC/MS zu 1330 mg /m² Furnier bestimmt.

G2) UV-Walzlackierung von Buchefurnier mit erfindungsgemäßem

10 Lack

Lack 2: 100 Teile Allophanataddukt aus HDI und HEA
NCO-Wert 12,8%, Viskosität 1 Pas
4 Teile Irgacure 184
Viskosität: 1,6 Pas

15

Lack 2 wird als Grundierung mit 25 g/m² auf Buchefurnier aufgetragen und bei 2 m/min zu einer klebfreien Schicht UV-gehärtet, anschließend werden 23g/m² von Lack 1 aufgetragen und zweimal bei 2 m/min mit UV-gehärtet.

20

Extrahierbare Anteile an Acrylaten liegen unter der Nachweisgrenze ($< 10 \text{ mg/m}^2$).

Beispiel zur UV-Walzlackierung und Verformung

25

Lack2) (s. K2) wird auf Kirschbaumfurnier mit 80g/m² aufgetragen und zweimal bei 2m/min UV gehärtet.

Das Furnier wird mit einer Leimharzfolie auf einen profilierten

30

Träger bei 120°C 100 kp /cm² mit einer profilierten Gegenform aufgepresst. Die Verformbarkeit der Lackschicht ist für die Verformung des Furnieres ausreichend und reißt erst mit Beschädigung des Furnieres.

35

Beispiel zur Herstellung dickschichtiger verformbarer und nachhärthbarer Filme

20,76 Teile eines Allophanatadduktes aus HEA und HDI mit 12,1% NCO und einer Viskosität von 1 Pas werden mit 33,33 Teilen Luprenal VP 9236 (BASF, ethoxiliertes Trimethylolpropan, OH-Zahl 605 mg KOH/g), 0,91 Teile Propylenglykol und 0,5 Teile einer 1 %igen Lösung von Dibutylzinndilaurat in Butylacetat sowie 1 Teil einer Mischung aus Irgacure 184 (Ciba Spezialitätenchemie) und Lucirin TPO (BASF) (Gewichtsverhältnis 3,5:0,5) luftblasenfrei abge-

45

mischt. Der Lack wird in eine Polyethylenschale zu einem 3 mm hohen Film gegossen. Zur Aushärtung wird unter Lichtausschluß 1 Stunde bei Raumtemperatur und 30 min bei 60°C sowie 24 Stunden bei

Raumtemperatur gelagert. Es entsteht ein elastomerer, transparenter und blasenfreier Dickschichtfilm, der auch unter Erwärmen auf 130°C keine Blasen erzeugt und nicht fließt. Nach UV-Bestrahlung bei 2 * 5 m/min Bandgeschwindigkeit unter einer 120 W/cm Quecksilberhochdrucklampe erhärtet der Elastomerfilm zu einem hochbeständigen, transparenten Duroplastkörper.

Herstellung eines hochdeckenden, rot pigmentierten Lackfilmes

- 10 62,4 Teile eines Allophanatadduktes aus HEA und HDI mit 12,1% NCO und einer Viskosität von 1Pas werden mit 3 Teilen Butylacetat, 9 Teile Disperbyk 163 (Fa. Byk) und 30 Teilen Irgazin DPP Rot BO mittels 150 Teilen Zirkonkugeln in einem Mischapparat der Skandex Disperser über 1 Stunde zu einer Pigmentpaste dispergiert
15 und gesiebt. Zu 50 Teilen dieser Paste werden 3,6 Teile einer Mischung aus Trimethylolpropan und Propylenglykol (Gewichtsverhältnis 2 : 1), 0,13 Teile Byk 307 (Fa. Byk) und 1,07 Teile einer 1 %igen Lösung von Dibutylzinndilaurat in Butylacetat sowie
20 mie) und Lucirin TPO (BASF) (Gewichtsverhältnis 3,5:0,5) abgemischt. Mit einem Rakel werden 50 µm Film auf eine Glasplatte aufgezogen und 15 min bei 80°C erwärmt.

- Nach UV-Bestrahlung bei 2* 5 m/min Bandgeschwindigkeit unter
25 einer 120 W/cm Quecksilberhochdrucklampe erhärtet die Filmoberfläche ohne Ausbildung von Oberflächenstörungen, diese entstehen jedoch wenn der Film ohne Erwärmen unmittelbar nach dem Auftrag bestrahlt wird.

- 30 Herstellung eines hochdeckenden, rot pigmentierten, tiefziehfähigen und inert belichtbaren Lackfolie

- Der rot pigmentierte Lack desletzten Beispiels, allerdings mit auf 0,25 Teile deutlich verringertem Fotoinitiatoranteil des obigen Beispiels wird auf eine tiefziehfähige Polypropylenfolie in
35 50 µm Dicke aufgetragen und 15 min bei 80°C erwärmt.

- Dieser Folienverbund kann faltenfrei über eine nichtplane Oberfläche, z.B. einer Tischplattenecke, gezogen und aufgepresst werden. Die Tiefziehfähigkeit bleibt erhalten wenn die Folie lichtgeschützt gelagert wird. Zur Erhöhung der Klebfestigkeit kann eine zusätzliche Klebstoffschicht entweder auf das Substrat oder auf der Lackfolie oder auch beidseitig eingesetzt werden. Nach
40 UV-Bestrahlung bei 10 m/min Bandgeschwindigkeit unter einer 120
45 W/cm Quecksilberhochdrucklampe erhärtet die Filmoberfläche zu einer hochbeständigen, wetterfesten und kratzfesten Lackierung.

Eine weitere Verbesserung vor allem auch hinsichtlich dem optischen Erscheinungsbild und Beständigkeitseigenschaften wird erreicht, wenn als verformbare Decklackschicht zusätzlich ein Klarlack entsprechend dem Beispiel zur Herstellung dickschichtiger verformbarer und nachhärthbarer Filme zwischen Polypropylenfolie und Farbschicht aufgetragen wird.

Beispiel zur Herstellung eines photostrukturierten Reliefs

10 50 Teile eines Allophanatadduktes aus HEA und HDI mit 12,1% NCO, Viskosität 1 Pas, werden mit 0,5 Teilen einer 1 %igen Lösung von Dibutylzinndilaurat in Butylacetat sowie 1 Teil einer Mischung aus Irgacure 184 (Ciba Spezialitätenchemie) und Lucirin TPO (BASF) (Gewichtsverhältnis 3,5:0,5) abgemischt. Die Mischung
15 wird auf eine Polyesterfolie zu 40 µm Schichtdicke aufgetragen, mit einer Bildmaske abgedeckt und mit 5m/min Bandgeschwindigkeit UV-belichtet. Im Anschluß wird mit Aceton ungehärtetes Material abgewaschen. Belichtete Flächen bleiben als Relief zurück. Das Relief härtet beim Lagern an Luft mit Luftfeuchtigkeit nach und
20 wird härter und quellbeständiger.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verbindungen mit Isocyanatgruppen oder verkappten Isocyanatgruppen, Allophanatgruppen und radikalisch polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, wobei die C-C-Doppelbindungen durch eine direkt daran gebundene Carbonylgruppe oder ein O-Atom in Etherfunktion aktiviert sind (Aktivierte Doppelbindungen), abgeleitet von Polyisocyanaten und Alkoholen A, die neben der Alkoholgruppe noch eine Aktivierte Doppelbindung tragen (Verbindungen I).
2. Verbindungen nach Anspruch 1 der Formel I
- $$\text{OCN-R}^1\text{--}(-\text{R}^2\text{--C(O)--R}^2\text{--R}^1\text{--})_n\text{--NCO} \quad \text{I}$$
- in der
- n eine ganze Zahl von 1 bis 10
- R¹ eine divalente aliphatische oder alicyclische C₂- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit oder eine aromatische C₅ bis C₂₀ Kohlenwasserstoffeinheit
- R² in jeder Wiederholungseinheit einmal für -NH- steht und einmal für N-C(O)-R³, wobei R³ für einen von einem Alkohol A durch Abstraktion des H-Atoms von der alkoholischen Hydroxylgruppe abgeleiteten Rest steht, wobei der Alkohol A als funktionelle Gruppe neben der Alkoholgruppe noch eine Aktivierte Doppelbindung trägt,
- bedeutet.
3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei dem Alkohol A um einen Ester aus einem aliphatischen oder aromatischen Polyol und Acryl- oder Methacrylsäure, um ein Amid aus einem Aminoalkohol und Acryl- oder Methacrylsäure oder einen Vinylether, abgeleitet von einem aliphatischen oder aromatischen Polyol handelt.
4. Verbindungen nach Anspruch 3, wobei es sich bei dem aliphatischen oder aromatischen Polyol um ein Di-, Tri- oder Tetrol mit 2 bis 20 C-Atomen oder um ein Polyether- oder Polyesterpolyol oder um ein Polyacrylat-polyol mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 10 handelt.

5. Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei der Rest R³ von Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylat abgeleitet ist.
- 5 6. Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei es sich bei dem Isocyanat um Hexamethylen-diisocyanat Isophorondiisocyanat, Tetramethylxylendiisocyanat, Di(isocyanatocyclohexyl)methan oder 1,3-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan handelt.
- 10 7. Mischungen, enthaltend
- a1) 1 bis 100 Gew.-% Verbindungen I
- 15 a2) 0 bis 99 Gew.-% einer sonstigen Verbindung, die neben einer oder mehreren Isocyanatgruppen noch eine Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe der Urethan-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Cabodiimid-, Uretonimin-, Uretidion- und Isocyanuratgruppen enthält (Mischungen I).
- 20 8. Mischungen nach Anspruch 7, wobei der Gehalt an Aktivierten Doppelbindungen, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischungskomponenten a1 und a2, 0,02 bis 20 Gew.-% beträgt.
- 25 9. Mischungen nach Anspruch 7 oder 9, wobei der Gehalt an Isocyanatgruppen der Komponenten a1 und a2, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischungskomponenten a1 und a2 0,1 bis 40 Gew.-% beträgt.
- 30 10. Mischungen nach den Ansprüchen 7 bis 9, wobei das Verhältnis der Aktivierten Doppelbindungen zu den Isocyanatgruppen der Mischungskomponenten a1 und a2 50 : 1 bis 0,02 : 1 beträgt.
11. Zubereitungen S, enthaltend
- 35 a) 1 bis 99 Gew.-% einer Verbindung I oder einer Mischung I
- b) 99 bis 1 Gew.-% einer von den Verbindungen I verschiedenen Verbindung mit einer radikalisch polymerisierbaren C-C-Doppelbindung' (Verbindungen S).
- 40 12. 2-Komponenten-Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 11, enthaltend, bezogen auf die Verbindungen (I) oder Mischungen (I), Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe (Verbindungen R), mit der
- 45 Maßgabe, daß das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu den gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen 200 : 1 bis 0,5 :

1 beträgt.

13. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1,
wobei man ein Diisocyanat mit einem Alkohol, der neben der
Alkoholgruppe noch eine Aktivierte Doppelbindung trägt, bei
einer Temperatur von 80 bis 280°C umsetzt.
14. Beschichtungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man einen
Gegenstand mit einer Verbindung I, einer Mischung I einer Zu-
bereitung S oder einem Beschichtungsmittel nach Anspruch 12
beschichtet, gegebenenfalls in einer Polyadditionsreaktion
der Isocyanatgruppen bei Raumtemperatur oder unter erhöhter
Temperatur härtet und gegebenenfalls mit energiereicher
Strahlung zu Beginn, während oder nach der Polyadditions-
reaktion bestrahlt.
15. Beschichtungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man einen
Gegenstand mit einer Verbindung I, einer Mischung I, einer
Zubereitung S oder einem Beschichtungsmittel nach Anspruch 12
beschichtet und auf eine Temperatur bis 200°C erwärmt.
16. Beschichtungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man einen
Gegenstand mit einer Verbindung I, einer Mischung I einer Zu-
bereitung S oder einem Beschichtungsmittel nach Anspruch 12
beschichtet und gegebenenfalls nach Bestrahlung mit energie-
reicher Strahlung in einer Atmosphäre, die Wasserdampf, Ammo-
niak oder Amine enthält, aushärtet.
17. Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen, wobei man
- Ia. in Schritt Ia einen Gegenstand mit einem Film des Be-
schichtungsmittels beschichtet,
IIa. in Schritt IIa den Film des Beschichtungsmittels mit
energiereicher Strahlung bestrahlt, wobei der Film vorge-
härtet wird,
IIIa. in Schritt IIIa den Gegenstand, der mit dem vorgehärteten
Film des Beschichtungsmittels beschichtet ist, mecha-
nisch bearbeitet, insbesondere verformt oder die Ober-
fläche des vorgehärteten Films mit einem anderen Gegen-
stand in Kontakt bringt und
IVa. in Schritt IVa den vorgehärteten Film des Beschichtungs-
mittels, mit dem der bearbeitete Gegenstand beschichtet
ist, endhärtet, indem man die Isocyanatgruppen in einer
Polyadditionsreaktion reagieren läßt.
18. Verfahren zur Beschichtung von Gegenständen, wobei man

Ib. in Schritt Ib einen Gegenstand mit einem Film des Beschichtungsmittels beschichtet,

IIb. in Schritt IIb den Film des Beschichtungsmittels, mit dem der Gegenstand beschichtet ist, vorhärtet, indem man die Isocyanatgruppen in einer Polyadditionsreaktion reagieren läßt,

IIIb. in Schritt IIIb den Gegenstand, der mit dem vorgehärteten Film des Beschichtungsmittels beschichtet ist, mechanisch bearbeitet, insbesondere verformt oder die Oberfläche des vorgehärteten Films mit einem anderen Gegenstand in Kontakt bringt und

IVb. in Schritt IVb den vorgehärteten Film des Beschichtungsmittels mit energiereicher Strahlung bestrahlt, wobei der Film endgehärtet wird.

19. Beschichtete Gegenstände, erhältlich nach den Beschichtungsverfahren nach den Ansprüchen 14 bis 18.

20. Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung I, eine Mischung I oder eine Zubereitung S als Gießharz, Spachtelmasse, Dichtungsmasse, Stereolithographieharz, Lötstopplack, strahlungshärtbare Massen für photopolymere Druckplatten und Fotoresiste, Druckfarbe, Klebstoff oder Dentalmasse oder als Harz für Verbundwerkstoffe einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/09905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/67 C08G18/78 C08G18/81 C09D175/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198650 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1986-328404 XP002133237 & JP 61 243815 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO), 30 October 1986 (1986-10-30) abstract</p>	<p>1,3,5,7, 13,20</p>
X	<p>US 5 739 251 A (MASON ARTHUR W ET AL) 14 April 1998 (1998-04-14) cited in the application column 2, line 18 - line 37 examples 1,3</p>	<p>1-4,6,7, 13</p>

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 2000

Date of mailing of the international search report

27/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/09905

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 767 220 A (MASON ARTHUR W ET AL) 16 June 1998 (1998-06-16) column 5, line 56 -column 6, line 62 examples 5,13	1,3, 11-15, 19,20
A	EP 0 683 189 A (BAYER AG) 22 November 1995 (1995-11-22) page 2, line 43 -page 3, line 25 examples 1,3	1,6,7, 15,19
A	EP 0 549 116 A (GRACE W R & CO) 30 June 1993 (1993-06-30) cited in the application page 3, line 38 -page 4, line 22 examples 1-3	17,19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09905

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 61243815 A	30-10-1986	NONE	
US 5739251 A	14-04-1998	CA 2229368 A EP 0867457 A JP 10279656 A US 5951911 A	27-09-1998 30-09-1998 20-10-1998 14-09-1999
US 5767220 A	16-06-1998	CA 2244606 A CZ 9802708 A EP 0899283 A JP 11130835 A PL 328213 A	25-02-1999 17-03-1999 03-03-1999 18-05-1999 01-03-1999
EP 0683189 A	22-11-1995	DE 4417745 A AT 170201 T CA 2149360 A DE 59503306 D ES 2122385 T NO 951994 A	23-11-1995 15-09-1998 21-11-1995 01-10-1998 16-12-1998 21-11-1995
EP 0549116 A	30-06-1993	US 5234970 A AT 163021 T DE 69224365 D DE 69224365 T ES 2113415 T	10-08-1993 15-02-1998 12-03-1998 10-09-1998 01-05-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Anmeld. Aktenzeichen
PCT/EP 99/09905

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/67 C08G18/78 C08G18/81 C09D175/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198650 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1986-328404 XP002133237 & JP 61 243815 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO), 30. Oktober 1986 (1986-10-30) Zusammenfassung	1,3,5,7, 13,20
X	US 5 739 251 A (MASON ARTHUR W ET AL) 14. April 1998 (1998-04-14) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 18 - Zeile 37 Beispiele 1,3	1-4,6,7, 13

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. März 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/03/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. : males Aktenzeichen

PCT/EP 99/09905

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 5 767 220 A (MASON ARTHUR W ET AL) 16. Juni 1998 (1998-06-16)</p> <p>Spalte 5, Zeile 56 -Spalte 6, Zeile 62 Beispiele 5,13</p>	<p>1,3, 11-15, 19,20</p>
A	<p>EP 0 683 189 A (BAYER AG) 22. November 1995 (1995-11-22) Seite 2, Zeile 43 -Seite 3, Zeile 25 Beispiele 1,3</p>	<p>1,6,7, 15,19</p>
A	<p>EP 0 549 116 A (GRACE W R & CO) 30. Juni 1993 (1993-06-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 38 -Seite 4, Zeile 22 Beispiele 1-3</p>	<p>17,19</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09905

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 61243815 A	30-10-1986	KEINE	
US 5739251 A	14-04-1998	CA 2229368 A	27-09-1998
		EP 0867457 A	30-09-1998
		JP 10279656 A	20-10-1998
		US 5951911 A	14-09-1999
US 5767220 A	16-06-1998	CA 2244606 A	25-02-1999
		CZ 9802708 A	17-03-1999
		EP 0899283 A	03-03-1999
		JP 11130835 A	18-05-1999
		PL 328213 A	01-03-1999
EP 0683189 A	22-11-1995	DE 4417745 A	23-11-1995
		AT 170201 T	15-09-1998
		CA 2149360 A	21-11-1995
		DE 59503306 D	01-10-1998
		ES 2122385 T	16-12-1998
		NO 951994 A	21-11-1995
EP 0549116 A	30-06-1993	US 5234970 A	10-08-1993
		AT 163021 T	15-02-1998
		DE 69224365 D	12-03-1998
		DE 69224365 T	10-09-1998
		ES 2113415 T	01-05-1998